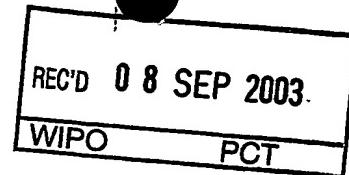


PCT/FR03/01900  
Rec'd PCT/PTO 20 DEC 2004

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

### COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 27 JUIN 2003

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Martine Planche'.

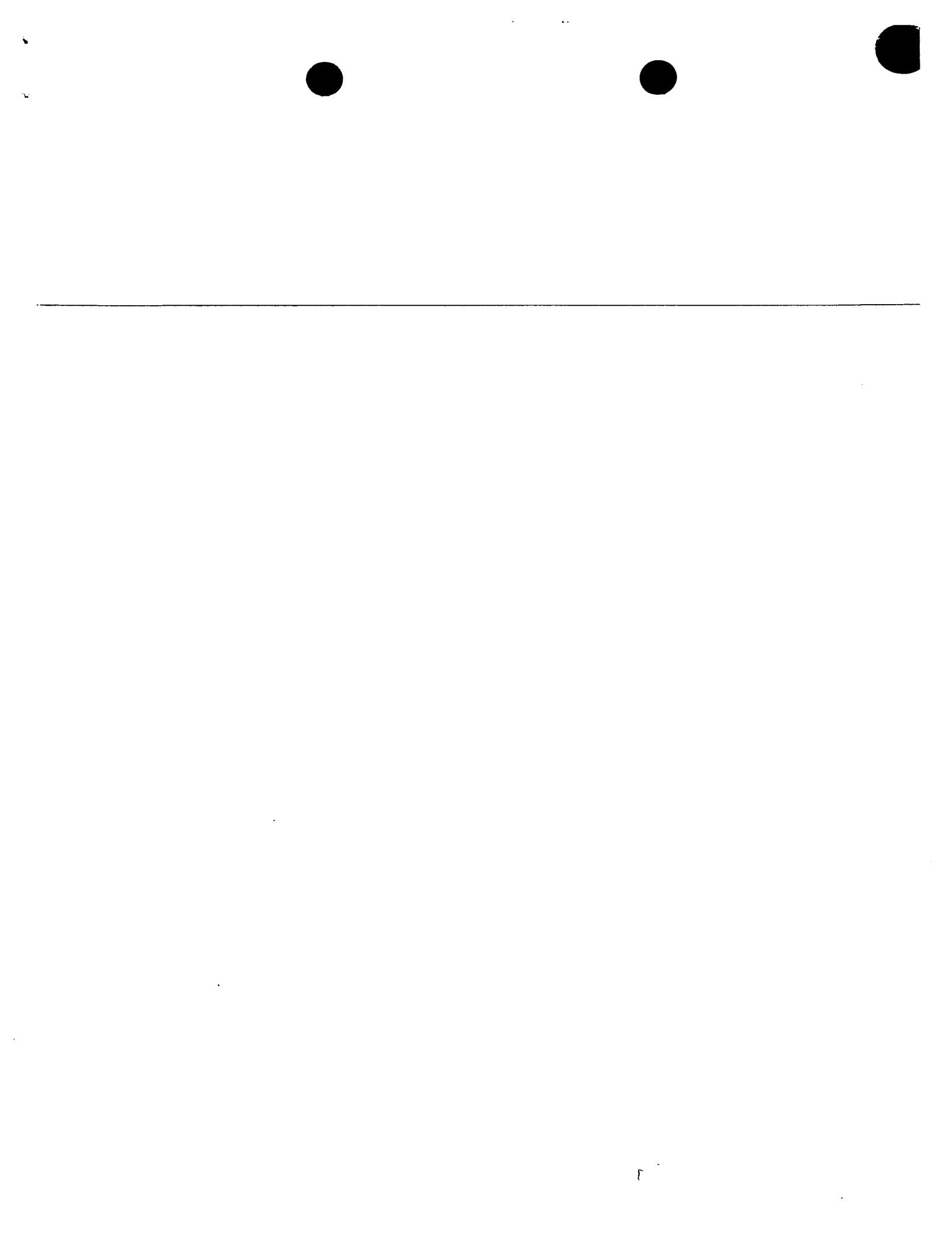
Martine PLANCHE

#### DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1 à 0116

**INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE**

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
[www.inpi.fr](http://www.inpi.fr)





INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété Intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*01

### REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W /260899

21 JUIN 2002		REQUÊTE à l'INPI
REMISE DES PIÈCES DATE 69 INPI LYON		
LIEU	0207714	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		
DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI	21 JUIN 2002	
Vos références pour ce dossier (facultatif) R 02081		
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie		
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>
Demande de brevet initiale ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ Date _____ / _____ / _____ N° _____ Date _____ / _____ / _____
Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale		<input type="checkbox"/> N° _____ Date _____ / _____ / _____
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)		
COMPOSITION POLYAMIDE EXPANSIBLE ET MOUSSE POLYAMIDE OBTENUE A PARTIR DE CETTE COMPOSITION.		
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date _____ / _____ / _____ N° Pays ou organisation Date _____ / _____ / _____ N° Pays ou organisation Date _____ / _____ / _____ N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»
Nom ou dénomination sociale		RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES
Prénoms		
Forme juridique		S.A.
N° SIREN		
Code APE-NAF		
Adresse	Rue	Avenue Ramboz B.P. 33
	Code postal et ville	69192 SAINT-FONS CEDEX
Pays		FRANCE
Nationalité		FR
N° de téléphone (facultatif)		04 72 89 69 52
N° de télécopie (facultatif)		04 72 89 69 68
Adresse électronique (facultatif)		

**BREVET D'INVENTION  
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

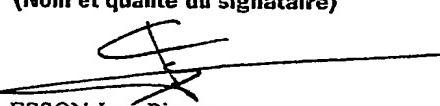
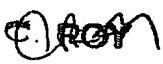
REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

21 JUIN 2002 à l'INPI	REMISE DES PIÈCES
DATE	69 INPI LYON
LIEU	0207714

N° D'ENREGISTREMENT

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DB 540 W / 260899

<b>Vos références pour ce dossier : (facultatif)</b>		R 02081
<b>6 MANDATAIRE</b>		
Nom		ESSON
Prénom		Jean-Pierre
Cabinet ou Société		RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle
N °de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		07046
Adresse	Rue	Centre de Recherches de Lyon B.P. 62
	Code postal et ville	69192 SAINT-FONS CEDEX
N° de téléphone (facultatif)		04 72 89 69 52
N° de télécopie (facultatif)		04 72 89 69 68
Adresse électronique (facultatif)		
<b>7 INVENTEUR (S)</b>		
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requise antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)</b>		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>
 ESSON Jean-Pierre		

**COMPOSITION POLYAMIDE EXPANSIBLE ET MOUSSE POLYAMIDE OBTENUE A  
PARTIR DE CETTE COMPOSITION**

La présente invention concerne une composition polyamide expansible et une  
5 mousse polyamide obtenue à partir de cette composition, ainsi qu'un procédé d'obtention  
de la mousse.

Les mousses synthétiques sont utilisées dans de nombreux domaines, telles que  
l'isolation thermique ou phonique, la sellerie etc.

On distingue essentiellement deux types de mousses : les mousses structurelles et  
10 les mousses non structurelles.

Les mousses structurelles sont des mousses rigides composées d'un cœur de  
faible densité et d'une peau dont la densité est proche de celle du polymère composant la  
matrice. Ces mousses peuvent être utilisées comme structures allégées dans le domaine  
de l'aéronautique ou de l'automobile par exemple.

15 Les mousses non structurelles peuvent être flexibles ou rigides. Les mousses  
rigides sont utilisées dans le domaine de l'isolation thermique (le gaz présent dans les  
cellules joue le rôle d'isolant). Les mousses flexibles sont utilisées dans le domaine de  
l'ameublement et de la sellerie, pour leurs propriétés de compressibilité et  
d'amortissement; dans le domaine de l'emballage en raison de leur faible poids, ainsi que  
20 dans le domaine de l'isolation phonique (les mousses présentant une porosité ouverte  
ont la particularité d'absorber certaines fréquences).

On connaît différentes méthodes pour obtenir des mousses de polymère  
thermoplastique, telles que des mousses de polystyrène, de PVC, de polyéthylène, de  
polypropylène, etc.

25 Il est connu d'injecter des gaz sous pression dans le polymère à l'état fondu.

Il est également connu d'incorporer des porophores -charges instables  
thermiquement- dans le polymère à l'état fondu, qui libèrent un gaz lors de leur  
décomposition. Le contrôle de cette méthode est parfois difficile et les cellules générées  
peuvent alors être de taille irrégulière.

30 Il est également possible d'introduire dans le polymère à l'état fondu des composés  
dissous dans le fondu, la mousse étant obtenue par volatilisation de ces composés.

Enfin, il est connu d'obtenir des mousses à l'aide d'une réaction chimique  
dégageant du gaz, comme du dioxyde de carbone. C'est le cas par exemple des  
mousses polyuréthane obtenues par réaction entre des isocyanates, des polyols et de  
35 l'eau conduisant à la formation de polyuréthane avec libération de dioxyde de carbone.

Des mousses de polyamide peuvent également être obtenues par voie chimique, en mettant en présence des isocyanates et des lactames ainsi que des bases pour activer la polymérisation anionique.

La présente invention propose une autre voie chimique de réalisation de mousses polyamides, à partir d'une composition expansible comportant un composé comprenant au moins une fonction isocyanate, un polyamide et un composé comprenant au moins une fonction acide. La préparation de la composition et de la mousse est simple, la mousse est obtenue *in situ* sans nécessité d'introduction de composés extérieurs, et directement à partir de la composition. Le procédé de préparation de la mousse permet notamment le contrôle de la réaction de moussage. Ce procédé est également flexible : en effet des mousses de nature et de propriétés diverses et variées peuvent être obtenues aisément par ce procédé notamment par le choix adéquat de la nature et des caractéristiques du polyamide de la composition.

L'invention propose dans un premier objet une composition expansible comprenant au moins les composés suivants :

A : un composé comprenant au moins une fonction isocyanate

B : un polyamide

C : un composé comprenant au moins une fonction acide, de préférence carboxylique

L'invention propose dans un deuxième objet un procédé de préparation d'une mousse polyamide à partir d'une composition expansible telle que décrite ci-dessus, comportant au moins les étapes suivantes :

a) chauffer la composition à une température au moins égale à 80°C

b) stabiliser la structure alvéolaire obtenue

L'invention propose enfin une mousse polyamide obtenue à partir du procédé décrit ci-dessus

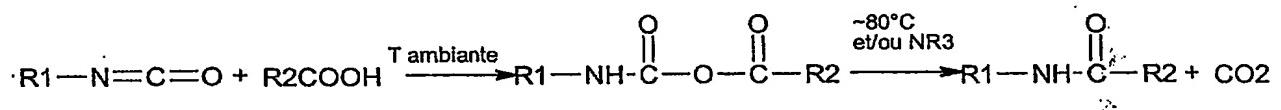
Par fonction acide, on entend toute fonction acide qui peut par réaction avec une fonction isocyanate permettre la libération de dégagement gazeux généralement de dioxyde de carbone ; à titre d'exemple on peut citer les fonctions acide carboxylique, phosphorique, sulfonique etc. On préfère toutefois les fonctions acide carboxylique. Par fonction acide, on entend également les fonctions dérivées de la fonction acide, telle que la fonction anhydride d'acide, chlorure d'acide, ester etc. Ces fonctions dérivées conduisent soit directement à un dégagement gazeux généralement de dioxyde de carbone par réaction à chaud avec la fonction isocyanate, soit indirectement après réaction des fonctions dérivées avec un composé régénérant la fonction acide; à titre d'exemple de fonction dérivée pouvant conduire à un dégagement gazeux indirectement,

on peut citer la fonction chlorure d'acide ou la fonction anhydride d'acide carboxylique pour lesquelles la fonction acide carboxylique peut être régénérée par réaction avec l'eau.

Le composé C de la composition comprend au moins une fonction acide. Le polyamide de l'invention B comprend généralement également des fonctions acide carboxylique ; ces fonctions peuvent être présentes aux extrémités terminales du polyamide, et/ou réparties le long de la chaîne polyamide. Les fonctions acide le long de la chaîne polyamide notamment peuvent être introduites à la polycondensation à l'aide d'un comonomère tel qu'un aminodiacide par exemple, ou par fonctionnalisation par exemple des liaisons amides par réaction avec un aldéhyde acide notamment.

10 Le composé A peut également comprendre des fonctions acide, notamment acide carboxylique.

Ces fonctions acide carboxylique sont susceptibles de réagir avec les fonctions isocyanate du composé A selon la réaction suivante :



15 De manière générale la composition expansible de l'invention comprend une quantité respective de fonctions acide et de fonctions isocyanate adaptée au dégagement gazeux notamment de dioxyde de carbone désiré et donc à la densité de la mousse que l'on souhaite obtenir à partir de la composition expansible.

Les fonctions acide peuvent être apportées par le composé C seul, par le 20 polyamide B seul, par le composé A seul, par deux quelconques de ces composés A, B et C, ou par les trois composés A, B et C.

Le cas où les fonctions acide sont apportées par le polyamide seul correspond à un mode particulier de réalisation de l'invention, dans lequel le composé C est le polyamide B.

25 Le cas où les fonctions acide sont apportées par le composé A seul correspond à un autre mode particulier de réalisation de l'invention, dans lequel le composé C est le composé A.

Le polyamide B de l'invention est un polyamide du type de ceux obtenus par 30 polycondensation à partir de diacides carboxyliques et de diamines, ou du type de ceux obtenus par polycondensation de lactames et/ou aminoacides. Le polyamide B de l'invention peut être un mélange de polyamides de différents types et/ou du même type, et/ou des copolymères obtenus à partir de différents monomères correspondant au même type et/ou à des types différents de polyamide.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, le polyamide présente un nombre de moles de fonctions acide supérieur au nombre de moles de fonctions amine, on parle généralement dans ce cas d'un polyamide présentant un excédent de groupements terminaux acides.

5 Le polyamide B de l'invention peut être un oligomère. La masse moléculaire en nombre du polyamide de l'invention est avantageusement supérieure ou égale à 1000 g/mol, de préférence supérieure ou égale à 3000 g/mol.

A titre d'exemple de polyamide pouvant convenir pour l'invention, on peut citer le polyamide 6, le polyamide 6,6, le polyamide 11, le polyamide 12, les polyamides 4,6 ; 10 6,10 ; 6,12 ; 12,12, 6,36 ; les polyamides semi-aromatiques, les polyphthalamides obtenus à partir d'acide téréphthalique et/ou isophthalique tels que le polyamide commercialisé sous le nom commercial AMODEL, leurs copolymères et alliages.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, le polyamide est choisi parmi le polyamide 6, le polyamide 6,6, leurs mélanges et copolymères.

15 Selon une variante particulière de l'invention, le polyamide de l'invention est un polyamide linéaire.

Selon une autre variante particulière de l'invention, le polyamide de l'invention comprend des chaînes macromoléculaires étoiles ou H, et le cas échéant des chaînes macromoléculaires linéaires. Les polymères comprenant de telles chaînes 20 macromoléculaires étoiles ou H sont par exemple décrits dans les documents FR 2 743 077, FR 2 779 730, US 5 959 069, EP 0 632 703, EP 0 682 057 et EP 0 832 149.

Selon une autre variante particulière de l'invention, le polyamide de l'invention est 25 un copolyamide présentant une structure arbre statistique. Ces copolyamides de structure arbre statistique ainsi que leur procédé d'obtention sont notamment décrits dans le document WO 99/03909.

Le polyamide de l'invention peut également être une composition comprenant un polyamide linéaire et un polyamide étoile, H et/ou arbre tels que décrits ci-dessus.

Le polyamide de l'invention peut également être une composition comprenant un copolyamide hyperbranché du type de ceux décrits dans le document WO 00/68298.

30 Le polyamide peut comporter éventuellement d'autres fonctions telles que des fonctions ester, et / ou urée, et / ou carbonates, et / ou éther, etc..

Le composé A de l'invention est un composé comprenant au moins une fonction isocyanate, il peut s'agir d'un mélange de composés comprenant au moins une fonction isocyanate.

35 Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, le composé A est un polyisocyanate.

Par polyisocyanate, on entend un composé comprenant au moins deux fonctions isocyanate.

Le polyisocyanate de l'invention est de préférence un polyisocyanate de formule (I) suivante :  $Y\text{-(}-N=C=O\text{)}_n$

5 dans laquelle Y est un groupement polyvalent substitué ou non, comprenant ou non des hétéroatomes, aromatique, aliphatique, cycloaliphatique ou hétérocyclique et n est au moins égal à 1. Des exemples de polyisocyanates pouvant convenir sont l'isophorone diisocyanate, le 1,3- et 1,4-cyclohexane diisocyanate, le 1,2-éthylène diisocyanate, le 1,4-tétraméthylène diisocyanate, le 1,6-hexaméthylène diisocyanate, le 2,2,4 et 2,4,4-10 triméthyl-1,6-hexaméthylène diisocyanate, le 1,12-dodécane diisocyanate, le .alpha.,.alpha.'-diisocyanatodipropyl éther, le 1,3-cyclobutane diisocyanate, le 2,2- et 2,6-diisocyanato-1-méthylcyclohexane, le 2,5 et 3,5-bis(isocyanatométhyl)-8-méthyl-1,4-méthano-décahydronaphthalène, le 1,5-, 2,5-, 1,6- et 2,6-bis(isocyanatométhyl)-4,7-méthanohexahydroindane, le 1,5-, 2,5- et 2,6-bis (isocyanato)-4,7-15 méthanehexahydroindane, le 2,4'- et 4,4'-dicyclohexyl diisocyanate, le 2,4- et 2,6-hexahydrotolylène diisocyanate, le perhydro-2,4'- et 4,4'-diphénylméthane diisocyanate, le .alpha.,.alpha.'-diisocyanato-1,4-diéthylbenzène, le 1,3- et 1,4-phénylène diisocyanate, le 4,4'-diisocyanatobiphényl, le 4,4'-diisocyanato-3,3'-dichlorobiphényl, le 4,4'-diisocyanato-3,3'-diméthoxybiphényl, le 4,4'-diisocyanato-3,3'-diméthylbiphényl, le 4,4'-20 diisocyanato-3,3'-diphénylbiphényl, le 2,4'- et 4,4'-diisocyanato diphénylméthane, le naphthylène 1,5-diisocyanate, le 2,4- et 2,6-toluène diisocyanate, le N,N'-(4,4'-diméthyl-3,3'-diisocyanatodiphényl)uretdione, le m-xylylène diisocyanate, le dicyclohexylméthane diisocyanate, le tétraméthylxylylène diisocyanate, le 2,4,4'-triisocyanatodiphényl éther, le 4,4',4"-triisocyanatotriphénylméthane, et les analogues et mélanges. Comme exemples 25 de tels oligomères polyisocyanates, on peut citer les trimères isocyanurates (HDI-trimères) tels que le Tolonate HDT® de la société Rhodia, les biurets tels que le tolonate HDB® de la société RHODIA. D'autres exemples d'oligomères isocyanate sont les oligomères isocyanate aliphatiques tels que l'isophorone diisocyanate dimère ou trimère, le trimère hexaméthylène diisocyanate asymétrique, ainsi que les dérivés 30 d'hexaméthylène diisocyanate de haute fonctionnalité et de faible viscosité, et les dimères et trimères de norbornène diisocyanate.

Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, le polyisocyanate est un mélange de composés polyisocyanates de fonctionnalité moyenne comprise entre 2 et 8 (bornes incluses), de préférence de fonctionnalité comprise entre 3 et 7 (bornes incluses). On définit la fonctionnalité comme le nombre de fonctions isocyanates portées par chacune des molécules constitutives du mélange.

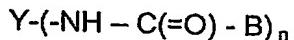
On peut citer comme exemple de mélanges de polyisocyanate les trimères isocyanurates tels que l'hexaméthylène diisocyanate trimère (HDT), l'isophorone diisocyanate trimère (IPDT) standards dont la fonctionnalité moyenne est d'environ 3,5.

On peut également utiliser les dérivés polyisocyanates isocyanurates du toluène 5 diisocyanate (TDI) ou du méthane diphenyl isocyanate (MDI).

Selon un autre mode de réalisation préférentiel de l'invention, le polyisocyanate est un diisocyanate, c'est-à-dire un polyisocyanate comprenant deux fonctions isocyanates, ou un triisocyanate, c'est-à-dire un polyisocyanate comprenant trois fonctions isocyanates. De façon avantageuse, le polyisocyanate est un isocyanurate.

10 De manière avantageuse, le composé A comprenant au moins une fonction isocyanate n'est pas un prépolymère ou un polymère.

Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, les fonctions isocyanate du composé A sont protégées tout ou partie par un groupement protecteur, généralement lié à la fonction isocyanate par liaison covalente. Le polyisocyanate protégé de l'invention 15 est de préférence un polyisocyanate de formule (II) suivante :



avec B le reste du groupe protecteur BH, Y et n ayant la même signification que dans la formule (I) ci-dessus.

On peut citer comme exemple de groupement protecteur BH pouvant convenir 20 dans le cadre de l'invention les lactames tels que le caprolactame ou le dodécalactame ; les oximes tels que le 2-butanonoxime, le pyruvatoxime, l'acétonoxime ou le benzophénoxime ; les composés hétérocycliques éventuellement substitués tels que les dérivés du pyrazole, du triazole, de l'imidazole, du benzotriazole ou leurs dérivés alkyles tels que le diméthyl pyrazole, le méthyl pyrazole, les diméthyles triazole, les 2 25 éthyl ou propyl imidazole ; les alcools ou phénols et leurs dérivés tels que le tertio butanol, le méthanol, l'éthanol, le phénol, les acides para ou ortho hydroxybenzoïques ou leurs esters de (cyclo)alkyle, les dialkyl malonate, les acides hydroxamiques etc.

Un cas particulier de protection des fonctions isocyanate est le cas des uretidine diones qui consiste en une protection de la fonction isocyanate par elle-même.

30 Les fonctions isocyanate peuvent également être protégées sous forme de N acylurée par réaction des fonctions isocyanate sur des fonctions amide telles, celles-ci pouvant être celles du polyamide.

On peut utiliser dans le cadre de l'invention des mélanges de groupements protecteurs.

35 Les polyisocyanates protégés sont des composés liquides ou des formulations solides. En général ces formulations ne contiennent pas de solvants.

Les groupements protecteurs de l'invention sont de préférence les lactames et plus préférentiellement le caprolactame.

Les composés polyisocyanates peuvent éventuellement comporter d'autres fonctions telles que des liaisons urée et / ou biuret, et / ou carbamate et/ ou allophanate et/ ou ester et / ou carbonates et / ou ether.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, la température de « déprotection » des fonctions isocyanate du composé A est supérieure ou égale à la température de fusion ou de ramollissement du polyamide B. Dans le cadre de la présente invention, la température de « déprotection » des fonctions isocyanate du composé A est la température à laquelle on observe le clivage de la liaison covalente entre le groupement protecteur et la fonction isocyanate, et au-delà de laquelle la fonction isocyanate est à nouveau libre et réactive. La température de « déprotection » des fonctions isocyanate varie notamment en fonction de la nature du groupement protecteur ; le choix du groupement protecteur peut donc être adapté, par exemple à la température de fusion du polyamide B choisi pour la composition. La température de ramollissement du polyamide est la température à partir de laquelle le polyamide est déformé lorsqu'on lui applique une contrainte donnée.

La protection des fonctions isocyanate du composé A est généralement réalisée préalablement à la préparation de la composition de l'invention. Elle peut cependant également être mise en œuvre lors de la préparation de la composition de l'invention, par exemple par introduction du groupement protecteur au moment de la mise en présence des constituants de la composition.

Par fonction isocyanate du composé A au sens de l'invention, on entend aussi bien les fonctions isocyanate protégées par un groupement protecteur que les fonctions isocyanate non protégées. Par exemple lorsque l'on parle de nombre de moles de fonctions isocyanate du composé A, si ces fonctions sont protégées par un groupement protecteur ou un mélange de groupements protecteurs, il s'agira du nombre de moles de fonctions isocyanate protégées.

Le composé C comprenant au moins une fonction acide est de préférence un polyacide, c'est-à-dire un composé comprenant au moins deux fonctions acide. On peut utiliser des mélanges de différents composés C.

Le composé C peut aussi être un composé comprenant une fonction acide et une autre fonction, réactive avec la fonction carboxylique ou amine du polyamide, on peut ainsi citer à titre d'exemple de fonction réactive les fonctions amines primaires ou secondaires, alcools, sulfhydryles etc. Comme exemple de tel composé C, on peut citer l'acide citrique. Les fonctions réactives préférées sont les fonctions amines primaires ou secondaires.

Le composé C de l'invention est de préférence un diacide carboxylique. On peut citer à titre d'exemple de diacide carboxylique l'acide adipique, l'acide dodécanedioïque, l'acide téréphthalique etc..

La composition expansible de l'invention peut également comprendre, outre les 5 composés A, B, et C, des agents porogènes qui permettront d'amplifier le phénomène de moussage lors de la préparation de la mousse à partir de la composition. De tels agents porogènes sont connus de l'homme du métier.

La composition expansible de l'invention peut également comprendre d'autres additifs utiles pour la préparation ultérieure de la mousse, tels que des surfactants, des 10 nucléants comme le talc, des plastifiants etc. Ces additifs sont connus de l'homme du métier.

La composition peut également comprendre des charges de renfort telles que des fibres de verre ou du carbonate, des matifiants tels que le dioxyde de titane ou le sulfure 15 de zinc, des pigments, des colorants, des stabilisants chaleur ou lumière, des agents bioactifs, des agents antislissement, des agents antistatiques, des ignifugeants, des charges de haute ou faible densité etc. Cette liste n'a aucun caractère exhaustif.

Toute méthode connue de l'homme du métier pour préparer une composition peut être utilisée pour préparer la composition de l'invention, comprenant les composés A, B, et C. On peut par exemple réaliser un mélange intime des poudres des différents 20 composés. Il est également possible d'introduire les composés A et C dans le polyamide B à l'état fondu. Le mélange peut par exemple être réalisé dans un dispositif d'extrusion. Le polyamide B peut également se présenter sous la forme de granulés, que l'on enrobe par les composés A et C. Un autre mode de préparation de la composition convenable dans le cadre de l'invention est l'empâtage des différents composés.

25 Lorsque la composition est préparée à l'aide d'un dispositif d'extrusion par exemple, celle-ci peut ensuite être mise sous forme de granulés. Ces granulés pourront ensuite être utilisés tels quels ou par exemple être broyés sous forme de poudre -de granulométrie adaptée- préalablement à la préparation de mousse à partir de la composition expansible. La granulométrie de la composition sous forme de poudre est 30 avantageusement inférieure ou égale à 1 mm, de préférence inférieure ou égale à 500 µm.

La composition de l'invention peut également se présenter ou être mise sous forme de liquide ou de gel par exemple, à l'aide de tout moyen connu de l'homme du métier.

35 Lorsque les fonctions isocyanate du composé A sont protégées par un groupement protecteur, la température mise en œuvre lors de la préparation de la composition est de préférence inférieure à la température de « déprotection » des fonctions isocyanate.

Dans un deuxième objet, l'invention concerne un procédé de préparation d'une mousse polyamide à partir d'une composition expansible telle que décrite ci-dessus, comportant au moins les étapes suivantes :

- 5      a) chauffer la composition à une température au moins égale à 80°C
- b) stabiliser la structure alvéolaire obtenue

La température de l'étape a) doit être suffisante pour qu'il y ait réaction entre les fonctions isocyanate et les fonctions acide carboxylique de la composition, ainsi qu'un dégagement gazeux généralement de dioxyde de carbone et la formation d'une structure alvéolaire. La température et la cinétique de réaction de décarboxylation sont dépendants 10 de la nature des différents constituants de la mousse, c'est-à-dire des composés A, B et C, et de la présence ou non de catalyseurs. En général cette température est au moins égale à 80°C.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la température lors de l'étape a) est supérieure à la température de fusion ou de ramollissement du polyamide 15 B.

L'étape a) est généralement réalisée à l'état fondu. Un dispositif d'extrusion peut être utilisé lors de cette étape.

La durée de l'étape a) varie en fonction du dispositif utilisé. On peut mettre en œuvre lors de cette étape un catalyseur, ou un mélange de catalyseurs.

20      Un catalyseur peut par exemple être utilisé pour accélérer la cinétique de déprotection ou abaisser la température de déprotection des fonctions isocyanate du composé A, à titre d'exemple on peut citer les dérivés métalliques tels que ceux de l'étain (tel que le dibutyldilaurate d'étain), du zinc (tel que l'octoate de zinc), du bismuth, les amines tertiaires telles que la diazabicyclooctane (DABCO), la diazabicycloundécène 25 (DBU). Un autre catalyseur peut être utilisé pour accélérer la réaction de décarboxylation de l'anhydride carbamique et d'acide obtenu par réaction de la fonction acide avec la fonction isocyanate ; à titre d'exemple on peut citer les amines tertiaires telles que la diazabicyclooctane (DABCO), la diazabicycloundécène (DBU), la triéthylamine.

30      La préparation de la composition de l'invention et la préparation de la mousse à partir de cette composition peuvent s'effectuer simultanément. Elles peuvent être mises en œuvre dans des réacteurs identiques, tels qu'un dispositif d'extrusion.

Lorsque les fonctions isocyanate du composé A de la composition expansible sont protégées, la température de l'étape a) est supérieure ou égale à la température de « déprotection » des fonctions isocyanate du composé A.

35      Des agents porogènes peuvent être introduits lors de l'étape a), ainsi que des surfactants, des nucléants comme le talc, des plastifiants etc.

D'autres composés peuvent également être introduits lors de l'étape a), tels que charges de renfort comme les fibres de verre ou le carbonate, des matifiants comme le dioxyde de titane ou le sulfure de zinc, des pigments, des colorants, des stabilisants chaleur ou lumière, des agents bioactifs, des agents antalisssure, des agents 5 antistatiques, des ignifugeants etc. Cette liste n'a aucun caractère exhaustif.

L'étape b) de stabilisation de la structure alvéolaire peut être obtenue par exemple par voie chimique par réticulation du polyamide et/ou par voie physique par exemple par refroidissement à une température inférieure ou égale à la température de transition vitreuse ou de fusion du polyamide. La réticulation du polyamide peut être réalisée à 10 l'aide d'agents réticulants connus de l'homme du métier. Ce sont en général des composés comprenant au moins deux fonctions réactives avec les fonctions acide et/ou amine du polyamide. Généralement ces composés comprennent au moins trois fonctions réactives. On peut citer à titre d'exemple d'agents réticulants les carbonylbislactames tels que le carbonylbiscaprolactame, le bisoxazine, le bisoxazoline. Ces agents réticulants 15 peuvent être introduits lors de la préparation de la composition à expander.

La structure mousse obtenue peut être mise en forme de granulés qui peuvent être fondus ou non ultérieurement, ou mise en forme par moulage par exemple.

L'invention concerne enfin des mousse polyamide obtenues par le procédé décrit 20 ci-dessus. Les mousse obtenues selon ce procédé présentent avantageusement une densité inférieure ou égale à 0,5 g/cm<sup>3</sup>, de préférence inférieure ou égale à 0,3 g/cm<sup>3</sup>

D'autres détails ou avantages de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif.

## 25 EXEMPLES

### Composés utilisés

Composé A1 : copolyamide 6 / 6,6 (60/40) présentant un excédent de groupements terminaux acides (GTC=480 méq/kg), de viscosité relative mesurée dans l'acide formique 30 90% à 25°C de 33ml/g

Composé A2 : copolyamide 6 / 6,6 (60/40) de viscosité relative mesurée dans l'acide formique 90% à 25°C de 140ml/g

Composé A3 : copolyamide 6 / 6,6 (60/40) de viscosité relative mesurée dans l'acide formique 90% à 25°C de 200ml/g

35 Composé B : isophorone diisocyanate trimère (IPDT) dont les fonctions isocyanate sont protégées par de l' $\epsilon$ -caprolactame, présentant un titre en fonction isocyanate de 3200 méq/kg.

Composé C : talc (silicate de magnésium) commercialisé par la société Luzenac Europe sous la référence Mistron Vapor RP6, présentant une granulométrie de 7 µm.

Composé D : acide adipique commercialisé par la société Rhodia sous la référence

- 5 Les compositions préparées sont détaillées dans le tableau I. Les proportions sont indiquées en pourcentages en poids dans la composition.

Tableau 1

Composé	Composition E	Composition F	Composition G
A1	85.8	-	-
A2	-	83.3	-
A3	-	-	83.3
B	12.9	12.9	12.9
C	1.3	1.5	1.5
D	-	2.4	2.4

10 Exemple 1

La composition E est obtenue par mélange des différents composés en extrudeuse monovis BRABENDER, présentant un rapport longueur/diamètre égal à 20. Les conditions d'extrusion sont les suivantes:

-Températures: 150-175-175-175°C

15 -Débit: 2 kg/heure

La composition extrudée est refroidie dans l'eau à température ambiante. Elle présente une densité de 1.1. La composition est broyée grossièrement jusqu'à obtenir une granulométrie de 1-2 mm.

3g de cette composition sont placés dans un moule en pyrex préalablement enduit d'agent de démolage. Le moule est chauffé à une température de 190°C pendant 30 min dans une étuve à chaleur tournante. Une éprouvette de polyamide expansé rigide de densité 0.25 est ainsi obtenue. La distribution cellulaire est de type fermée. La taille des cellules varie entre 0.1 et 1 mm de diamètre.

A titre informatif , si la composition E est remplacée par le composé A1 seul dans 25 l'exemple 1, la densité de l'éprouvette obtenue est de 1.1.

Exemple 2

10 g de la composition E telle qu'obtenue à l'exemple 1 (de granulométrie 1-2 mm) sont cryobroyés jusqu'à obtenir une poudre de granulométrie 300 µm monodisperse. 3 g de 30 cette composition est placé dans un moule en pyrex préalablement enduit d'agent de

démoulage. Le moule est chauffé à une température de 190°C pendant 30 min dans une étuve à chaleur tournante. Une éprouvette de polyamide expansé rigide de densité 0.2 est ainsi obtenue. La distribution cellulaire est de type fermée, et elle est assez régulière. La taille des cellules varie entre 0.1 et 0.2 mm de diamètre.

5

#### Exemple 3

Les différents composés de la composition F sont mélangés sous forme de poudre, puis le mélange obtenu est cryobroyé jusqu'à obtenir une poudre de granulométrie inférieure

10 à 300 µm. L'homogénéisation est réalisée au cours du processus de broyage.

3g de cette composition sont ensuite placés dans un moule en pyrex préalablement enduit d'agent de démoulage. Le moule est chauffé à une température de 190°C pendant 30 min dans une étuve à chaleur tournante. Une éprouvette de polyamide expansé semi-rigide de densité 0.2 est ainsi obtenue. La distribution cellulaire est de type fermée, et elle

15 est assez régulière. La taille des cellules varie entre 0.1 et 0.2 mm de diamètre.

#### Exemple 4

Les différents composés de la composition F sont mélangés sous forme de poudre, puis

20 le mélange obtenu est cryobroyé jusqu'à obtenir une poudre de granulométrie inférieure à 300µm. L'homogénéisation est réalisée au cours du processus de broyage.

3g de cette composition sont ensuite placés dans un moule en pyrex préalablement enduit d'agent de démoulage. Le moule est chauffé à une température de 190°C pendant 40 min dans une étuve à chaleur tournante. Une éprouvette de polyamide expansé rigide et résistante à la compression, de densité 0.15 est ainsi obtenue. La distribution cellulaire est de type fermée, et elle est assez régulière. La taille des cellules varie entre 0.1 et 0.2 mm de diamètre.

REVENDICATIONS

1. Composition expansible comprenant au moins les composés suivants :

A : un composé comprenant au moins une fonction isocyanate

5 B : un polyamide

C : un composé comprenant au moins une fonction acide, de préférence carboxylique

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polyamide est un

10 oligomère ou un polymère de masse moléculaire en nombre supérieure ou égale à 1000 g/mol.

15 3. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polyamide est choisi parmi le polyamide 6, le polyamide 6,6, leurs mélanges et copolymères.

4. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polyamide est un polyamide linéaire

20 5. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le polyamide comprend des chaînes macromoléculaires étoiles ou H

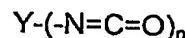
6. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le polyamide est un copolyamide de structure arbre statistique

25 7. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polyamide est une composition comprenant un polyamide linéaire et un polyamide étoile et/ou H et/ou arbre

30 8. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polyamide est une composition comprenant un copolyamide hyperbranché

9. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé A est un polyisocyanate

35 10. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce que le polyisocyanate est un polyisocyanate de formule (I) :



dans laquelle Y est un groupement polyvalent substitué ou non, comprenant ou non des hétéroatomes, aromatique, aliphatique, cycloaliphatique ou hétérocyclique et n est au moins égal à 1

5

11. Composition selon l'une des revendications 9 ou 10, caractérisée en ce que le polyisocyanate est un diisocyanate ou un triisocyanate.

10

12. Composition selon l'une des revendications 9 à 11, caractérisée en ce que le polyisocyanate est un isocyanurate.

13. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé A n'est pas un prépolymère ou un polymère.

15

14. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les fonctions isocyanate du composé A sont protégées par un groupement protecteur

15. Composition selon la revendication 13, caractérisé en ce que le groupement protecteur est un lactame, de préférence le caprolactame

20

16. Composition selon l'une des revendications 13 ou 14, caractérisée en ce que la température de déprotection des fonctions isocyanate du composé A est supérieure à la température de fusion ou de ramollissement du polyamide B.

25

17. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé C est un diacide carboxylique.

18. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé C est le polyamide B.

30

19. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend un porophore

35

20. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend un nucléant et/ou un surfactant et/ou un plastifiant

21. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend des charges de renfort telles que des fibres de verre ou du carbonate, des matifiants tels que le dioxyde de titane ou le sulfure de zinc, des pigments, des colorants, des stabilisants chaleur ou lumière, des agents bioactifs, des agents antislissement, des agents antistatiques, et/ou des ignifugeants.
- 5
22. Procédé de préparation d'une mousse polyamide à partir d'une composition expansible selon l'une des revendications 1 à 21, comportant au moins les étapes suivantes :
- 10 a) chauffer la composition à une température au moins égale à 80°C  
b) stabiliser la structure alvéolaire obtenue
- 15
23. Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce que la température de l'étape a) est supérieure ou égale à la température de fusion ou de ramollissement du polyamide de la composition
- 20
24. Procédé selon l'une des revendications 22 ou 23, caractérisé en ce que la température de l'étape a) est supérieure ou égale à la température de déprotection des fonctions isocyanate du composé A
- 25
25. Procédé selon l'une des revendications 22 à 24, caractérisé en ce que l'on introduit un agent porogène à l'étape a)
26. Procédé selon l'une des revendications 22 à 25, caractérisé en ce que l'on introduit à l'étape a) un nucléant et/ou un surfactant et/ou un plastifiant
- 25
27. Procédé selon l'une des revendications 22 à 26, caractérisé en ce que l'on introduit à l'étape a) des charges de renfort telles que des fibres de verre, des matifiants, des pigments, des colorants, des stabilisants chaleur ou lumière, des agents bioactifs, des agents antislissement, et/ou des agents antistatiques.
- 30
28. Procédé selon l'une des revendications 22 à 27, caractérisé en ce que l'étape b) est obtenue par voie physique et/ou chimique
- 35
29. Mousse obtenue par le procédé selon l'une des revendications 22 à 28

30. Mousse selon la revendication 29, caractérisée en ce qu'elle présente une densité inférieure ou égale à 0,5 g/cm<sup>3</sup>, de préférence inférieure ou égale à 0,3 g/cm<sup>3</sup>

---



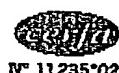
## DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

## BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



## DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../...

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 W /260199

Vos références pour ce dossier (facultatif)	R 02081	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	02 07714	
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) Composition polyamide expansible et mousse polyamide obtenue à partir de cette composition.		
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES Avenue Ramboz BP 33 69192 SAINT-RONS		
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1». Si il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).		
Nom		BERNARD
Prénom		Jean-Marie
Adresse	Rue	320 Route du Large
	Code postal et ville	69440 SAINT LAURENT D'AGNY
Société d'appartenance (facultatif)		
Nom		BRIOIS
Prénom		Jean-François
Adresse	Rue	9, passage des Alouettes
	Code postal et ville	69008 LYON
Société d'appartenance (facultatif)		
Nom		ROCHE
Prénom		Eric
Adresse	Rue	Route de Mongey
	Code postal et ville	38200 LUZINAY
Société d'appartenance (facultatif)		
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> <b>(Nom et qualité du signataire)</b>		
CHATELAN Florence		

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.